Aus dem chemischen Institut der Universität Breslau.

Ueber Pyrophtalon und seine Derivate.

Inaugural-Dissertation,

welche

nebst den beigefügten Thesen

mit Genehmigung der hohen

philosophischen Fakultät der Königl. Universität Breslau

zur

Erlangung der philosophischen Doktorwürde

am Dienstag, den 16. Juni 1903, Vormittags $11^1/_2$ Uhr

in der Aula Leopoldina

öffentlich verteidigen wird

Hermann von Huber

aus Alexandria (Aegypten).

Opponenten:

Herr Dr. phil. **Alfred Seifart,**

Herr Dr. phil. **Carl Renz.**

Breslau

Buchdruckerei H. Fleischmann

1903.

Meinen lieben Eltern

in herzlicher Dankbarkeit

gewidmet.

Vorliegende Arbeit wurde im Wintersemester 1902/1903 im chemischen Institut der Universität Breslau ausgeführt.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, auch an dieser Stelle meinem hochverehrten Lehrer Herrn

Geheimen Regierungsrat

Prof. Dr. A. Ladenburg

für die freundliche Ueberlassung des Themas und die liebenswürdige Unterstützung bei der Bearbeitung desselben, sowie für das mir jederzeit entgegengebrachte, rege persönliche Interesse und ausserordentliche Wohlwollen meinen gehorsamsten Dank auszusprechen.

Auch den Herren

Prof. Dr. M. Scholtz

und

Privatdozent Dr. W. Herz

fühle ich mich für die Erteilung vieler wertvoller Ratschläge zu grossem Danke verpflichtet.

Ich gestatte mir ferner, den Herren

Prof. Dr. C. Hintze

und

Prof. Dr. F. Frech

für die stets bewiesene, gütige Anteilnahme am Fortgang meiner Studien und die wohlwollende Förderung derselben meinen herzlichsten Dank zu sagen.

Zugleich versichere ich den Herren

Dr. G. Baumann

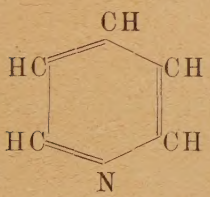
und

Dr. J. Wysogórski,

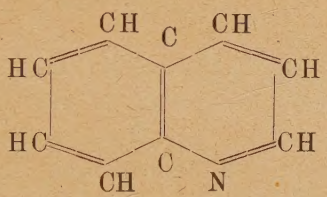
dass ihr jederzeit betätigtes Interesse und ihre Liebenswürdigkeit mir stets in dankbarer Erinnerung bleiben werden.

Allgemeiner Teil.

In der organischen Chemie nehmen das Pyridin und Chinolin mit ihren Derivaten infolge ihrer grossen praktischen und theoretischen Bedeutung eine besonders wichtige Stellung ein.



Pyridin.

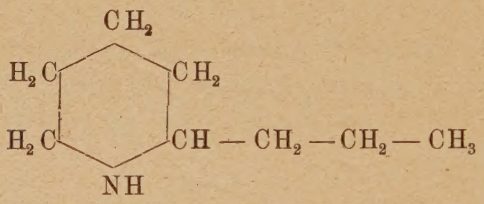


Chinolin.

Diese stickstoffhaltigen Basen sind sowohl im Knochenteeröl als auch im Steinkohlenteer enthalten, und entstehen durch Destillation der meisten in der Natur vorkommenden Alkaloide, jener in den Pflanzen enthaltenen Körper von teils sehr giftiger, teils heilkräftiger Wirkung, welche durch diese Eigenschaften für die Medizin einen hohen Wert besitzen.

Lange Zeit standen die bedeutendsten Forscher vor den Alkaloiden mit derselben Ratlosigkeit, mit der man heutzutage noch beispielsweise den Eiweisskörpern gegenübersteht. Um so grösseres Aufsehen erregte daher in neuerer Zeit Ladenburgs Synthese des Coniin, welche als die erste vollständige Synthese eines Alkaloids zu be-

trachten ist. Hofmann hatte im Jahre 1881 die richtige Konstitution desselben festgestellt, Ladenburg erkannte es als Propylpiperidin und gewann[1]) es aus α-Allylpyridin durch seine ausgezeichnete Reduktionsmethode mittelst Natrium und Alkohol. Er erhielt zunächst durch Anlagerung von acht Atomen Wasserstoff, welche bei der Reduktion des Kernes auch die doppelte Bindung in der Seitenkette sprengten, ein α-Normalpropylpiperidin, das sich als identisch mit dem inaktiven Coniin erwies.

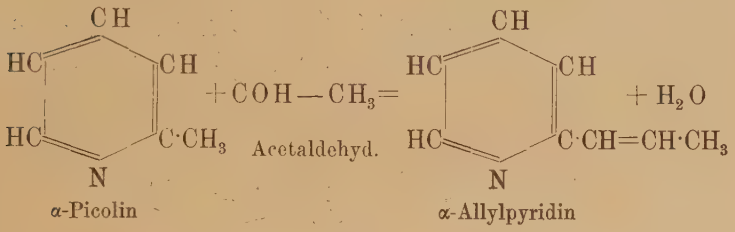


Das Rechts-Coniin erhielt Ladenburg durch fraktionierte Krystallisation des rechtsweinsauren Salzes, das Links-Coniin gewann er aus den Mutterlaugen des Rechts-Coniin-Jodcadmiumsalzes. Mit dem in der Natur im Schierling, Conium maculatum, vorkommenden Körper stimmte das Rechts-Coniin vollständig überein.

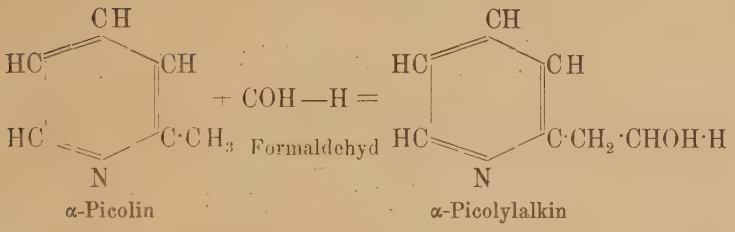
Im Anschluss an diese Synthese wurde hauptsächlich von Ladenburg und seinen Schülern, eine grosse Anzahl von Kondensationen mit Pyridin- und Chinolin-Basen ausgeführt, deren Reaktionsfähigkeit sich als eine ausserordentlich grosse erwies. Speziell die Methyl-Pyridine und -Chinoline lieferten eine unabsehbare Reihe neuer Körper, welche grösstenteils durch Kondensation mit Aldehyden gewonnen wurden. Bei denselben unterscheidet man wieder die sogenannte Aldehyd- und Aldol- Kondensation, je nachdem die betreffende Anlagerung unter Wasseraustritt oder durch einfache Addition erfolgt ist. Typische Beispiele für diese beiden Fälle sind das schon

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 19, 2578.

erwähnte, von Ladenburg aus α-Picolin und Paraldehyd dargestellte α-Allylpyridin[1]) und das ebenfalls von ihm erhaltene α-Picolylalkin[2]).



α-Picolin — α-Allylpyridin



α-Picolin — α-Picolylalkin

Nach Ladenburgs[3]) Vorschlag werden die letzteren ohne Wasseraustritt entstehenden Basen Alkine genannt, während die ersteren nach dem von Baurath[4]) zuerst dargestellten α-Stilbazol die Bezeichnung Stilbazole erhalten haben. Eigentümlicher Weise finden solche Umsetzungen bei den Muttersubstanzen, dem Pyridin und Chinolin, nicht statt, da die Wasserstoffatome des Kernes von der Reaktion unberührt bleiben; nur alkylierte Derivate sind dazu fähig, indem die Wasserstoffatome der Seitenkette

---

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 19, 2578.
[2]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 22, 2583 u. 24, 1620.
[3]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 14, 2406.
[4]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 20, 2179; 21, 818.

sich an der Einwirkung beteiligen. Diese Tatsache wiesen Jacobsen[1]) und Reimer nach durch die Darstellung von Benzylidenchinaldin, welches nur bei Anwesenheit von Chinaldin durch Erhitzen von Teerchinolin mit Benzaldehyd gebildet wurde. Ferner sei noch betont, dass die in α-, β-, und γ-Stellung befindlichen Alkylgruppen des Pyridins und Chinolins durchaus nicht in gleichem Masse reaktionsfähig sind. Es bestehen gerade im Gegenteil die grössten Unterschiede; denn während die β-Stellung gar nicht, und nur in geringem Grade die γ-Stellung kondensiert werden kann, ist die α-Stellung in beiden Reihen ganz ausserordentlich reaktionsfähig. Im übrigen muss auch noch darauf hingewiesen werden, dass sich die Pyridinbasen im allgemeinen nicht so leicht mit Aldehyden vereinigen, wie die Chinolinbasen.

Von sämtlichen Alkylderivaten der beiden Gruppen sind wohl das α-Picolin und das Chinaldin bei weitem die reaktionsfähigsten, sie wurden mit allen möglichen Aldehyden meist erfolgreich kondensiert, wie aus einer von Dierig[2]) in leicht übersichtlicher Weise aufgestellten Tabelle zu ersehen ist.

Ein besonders dankbares, interessantes Gebiet für neue Kondensationen wurde von E. Jacobsen[3]) und C. L. Reimer durch die erfolgreiche Einwirkung von Säureanhydriden auf α-Picolin und Chinaldin eröffnet. Phtalsäureanhydrid erwies sich auch in diesem Falle als ungemein reaktionsfähig; mit Chinaldin erhielten Jacobsen und Reimer bei Gegenwart von Chlorzink das von ihnen am 4. November 1882 patentierte Chinolingelb oder Chinophtalon, (welches im folgenden Jahre C. M. Traub[4]) ohne hiervon Kenntnis zu haben, auf dem gleichen Wege

---

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 16, 2, 2606.
[2]) Inaug.-Diss. Breslau 1902.
[3]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 16, 1, 1082 u. 16, 2, 2603.
[4]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 16, 297 u. 16, 878.

gewann), mit α-Picolin gelang es ihnen das Pyrophtalon darzustellen.

Beide Körper sind Farbstoffe, welche Wolle und Seide gelb färben, jedoch wirkt das Chinophtalon als Farbstoff viel stärker als das Pyrophtalon, und findet wegen seiner Schönheit, Färbekraft und ganz besonders wegen grosser Lichtechtheit in der Farbentechnik mannigfache Verwendung.

Bei der Darstellung dieser beiden, durch mehrere Patente [1]) geschützten Farbstoffe gingen Jacobsen und Reimer anfangs von der Annahme aus, dass Pyridin und Chinolin selbst mit Phtalsäureanhydrid bei Gegenwart von Chlorzink in Reaktion treten und die Bildung der betreffenden Phtalone bewirken. Durch mehrere Versuche jedoch und durch das Ergebnis übereinstimmender Analysen kamen sie zu dem Resultate, dass die neuen Körper nur durch Verunreinigung [2]) der Muttersubstanzen durch α-Picolin resp. Chinaldin gewonnen werden konnten. Vollständig reines, künstlich hergestelltes Pyridin und Chinolin werden dagegen gar nicht von Phtalsäureanhydrid angegriffen.

Hinsichtlich der Konstitution der beiden Kondensationsprodukte hatten Jacobsen und Reimer, infolge ihrer eben erläuterten falschen Annahme, anfänglich ebenfalls einen unrichtigen Schluss gezogen. Sie hielten es nämlich für wahrscheinlich, dass z. B. das Chinolingelb Chinaldin [3]) sei, in welchem zwei Wasserstoffatome des Pyridinkerns durch Phtalyl ersetzt sind, weil es damals schien, als ob reines Pyridin einen analogen Körper mit Phtalsäureanhydrid liefere. Nachdem sich diese Voraussetzung als irrig erwiesen hatte, gelangten sie zu der Anschauung [4]), dass zwei Wasserstoffatome der Methylgruppe

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 15, 2, 2646 und 16, 2, 1892, 2541, 2942.

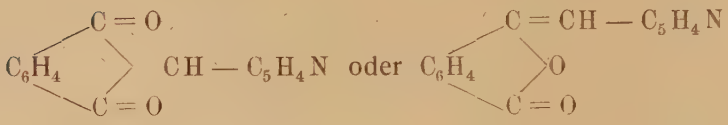
[2]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 16, 2, 2602.

[3]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 16, 1, 1085.

[4]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 16, 2, 2605

substituiert werden, wofür das Verhalten der Phtalone gegen Oxydationsmittel sprach.

Nach dieser Auffassung waren zwei isomere Formeln möglich, — eine symmetrische und eine asymmetrische — je nachdem der Lacton- oder ein Carbonyl-Sauerstoff durch den Phtalylrest ersetzt gedacht wurde, z. B. für das Pyrophtalon:



Die erstere von Jacobsen auch für das Chinophtalon analog aufgestellte Formel findet sich meist in älteren Lehrbüchern; in neuerer Zeit wurde dagegen, wenn auch ohne strenge Beweise, die letztere für die richtigere gehalten.

Um nun die Konstitution des aus Chinaldin erhaltenen Phtalons aufzuklären, unternahmen A. Eibner[1]) und O. Lange eingehende Untersuchungen, welche sie zu dem Schlusse führten, dass die asymmetrische Formel als die allein richtige anzusehen sei. Zu demselben Ergebnisse kamen A. Eibner[2]) und E. Simon bei einer Arbeit über das p-Toluchinophtalon. Dadurch wurde die Frage der Konstitution des Chinophtalons und seiner Homologen zu Gunsten der asymmetrischen Formel, zu Ungunsten der symmetrischen als gelöst betrachtet, bis am 10. Juni vorigen Jahres von A. Eibner[3]) und H. Merkel

---

[1]) Liebig's Ann. 315, 3, 303 - 356.
[2]) Ber d. deutsch. chem. Ges. 34, 2303.
[3]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 35, 2297.

eine kurze Abhandlung über ein Isomeres des Chinophtalons erschien, welches — wenn auch von den Autoren noch keine Aufstellung einer Formel erfolgt ist — doch wohl nur die symmetrische Zusammensetzung besitzen dürfte.

Es war daher von grossem Interesse, das bisher nicht weiter untersuchte Pyrophtalon von Jacobsen und Reimer genauer auf seine Konstitution zu prüfen, welcher Aufgabe ich mich auf Veranlassung des Herrn Geheimen Regierungsrates Prof. Dr. Ladenburg unterzog.

Theoretischer Teil.

I. Die beiden Pyrophtalone.

Das von Jacobsen und Reimer Pyrophtalon[1]) genannte Kondensationsprodukt aus α-Picolin und Phtalsäureanhydrid wurde, wie aus dem experimentellen Teile zu ersehen ist, anfänglich auf die von ihnen angegebene Methode gewonnen, mit dem einzigen Unterschiede, dass an Stelle des von den beiden Forschern verwendeten, zwischen 133° und 140° siedenden Roh-Picolins, durch fraktionierte Destillation gereinigtes zwischen 128° und 132° übergehendes α-Picolin benützt wurde.

Diesem Umstande dürfte es auch zuzuschreiben sein, dass ich das von Jacobsen und Reimer beobachtete, aber nicht weiter untersuchte Nebenprodukt von dem gleichen Molekulargewicht wie das Pyrophtalon nicht erhielt. Sie wurden dadurch zu der Annahme verleitet, dass zwei verschiedene Picoline in Reaktion getreten seien, und dass das γ-Homologe mit jenem der α-Reihe die Fähigkeit teile, mit Carbonylverbindungen Kondensationsprodukte zu liefern — eine Annahme, für welche sie bisher keinen experimentellen Beweis erbracht haben. Höchst wahrscheinlich ist die Entstehung dieser Nebenverbindung durch die Anwesenheit eines Lutidins im Rohpicolin bedingt.

Da die Ausbeute an Pyrophtalon bei dem von Jacobsen und Reimer angegebenen Verfahren nur als

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 16, 2; 2604.

eine sehr mässige bezeichnet werden kann, wurde an eine Verbesserung ihrer Methode gedacht. Dieselbe gelang auch mit überraschendem Erfolge. Das lästige Arbeiten mit Bombenröhren konnte vermieden werden; das Phtalon liess sich durch mehrstündiges Erhitzen molekularer Mengen der Ausgangsmaterialien auf dem Öl- oder Metall-Bade am Rückflusskühler in geradezu glänzender Ausbeute gewinnen. Der Schmelzpunkt war bei den Produkten beider Kondensationen genau derselbe, nämlich 260° unter vollkommener Zersetzung der Substanz.

Auf eine ähnliche Art und Weise waren Eibner[1]) und Lange zu dem Chinophtalon gekommen; allein bei dem hohen Siedepunkte des Chinaldins konnte auf das Gelingen des Versuches bei ihnen mit sehr grosser Sicherheit gerechnet werden, während bei dem um 110° niedriger flüchtigen α-Picolin an einen Erfolg kaum zu denken war. Um so angenehmer berührte das schöne Resultat, welches Herr Kollege Gaebelé kurz vorher im analogen Falle bei einer Kondensation von α-α'Lutidin vom Siedepunkte 142° mit Phtalsäureanhydrid verzeichnen konnte.

Um die Konstitution dieser bisher nicht weiter untersuchten Körper aufzuklären, wurden nun Versuche in grosser Anzahl ausgeführt, von denen zwei auf verschiedenem Wege zu einem Isomeren des von Jacobsen und Reimer zuerst dargestellten, auf dem Patentwege geschützten Pyrophtalons führten. Dieses Iso-Pyrophtalon schmilzt erst bei 280°, besitzt denselben Farbstoffcharakter wie das früher entdeckte Phtalon, und entspricht demselben auch in den Löslichkeitsverhältnissen. Es ist ein nur sehr schwach basischer Körper, der mit Säuren keine Salze bildet, sich also auch in diesem Punkte dem Jacobsen'schen Körper analog verhält. Durch Bildung anderer Derivate jedoch unterscheidet er sich wesentlich von demselben. Nach der Ausführung seiner beiden Dar-

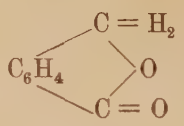
[1]) Liebig's Annalen 315, 3, 336.

stellungsweisen werde ich diese Eigenschaften noch eingehend behandeln.

Im ersten Falle wurde das Isomere durch Anwendung einer um 30° höheren Temperatur und anderer Mengenverhältnisse als bei der Darstellung des Pyrophtalons, aber gleichfalls durch Erhitzen im zugeschmolzenen Rohre erhalten. Die Ausbeute war bei diesem Verfahren eine ungleich bessere als bei der Gewinnung des von Jacobsen und Reimer gefundenen Körpers.

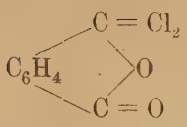
Im zweiten Falle wurde das Isopyrophtalon durch Einwirkung von Phtalylchlorid auf α-Picolin in trockener benzolischer Lösung, und Erwärmen auf dem Wasserbade am Rückflusskühler erhalten. Dadurch dürfte zugleich die Frage über seine Konstitution als gelöst zu betrachten sein, denn das Phtalylchlorid ist dasjenige Derivat der Phtalsäure, dessen Zusammensetzung am sichersten feststeht.

Baeyer[1]) stellte aus ihm durch Reduktion mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor das Phtalid

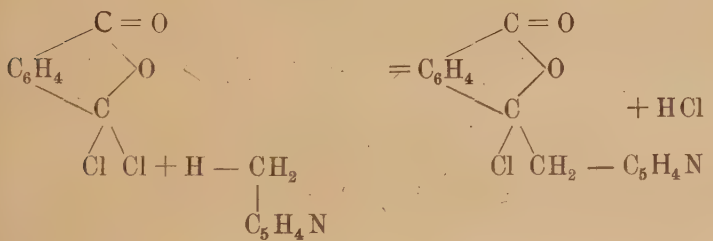


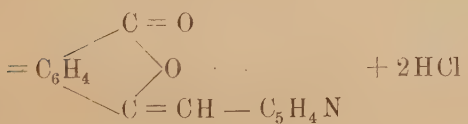
dar, und bewies[2]) ferner die asymmetrische Form des Phtalophenon von Friedel und Crafts, das er aus diesem Grunde Diphenylphtalid nannte. Nach seinen Arbeiten und denen von Vongerichten[3]), Gräbe[4]) V. Meyer[5]), und Kuhara[6]) kommt dem Chlorid die Formel zu:

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 10, 123.
[2]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 12, 642.
[3]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 13, 642.
[4]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 16, 868.
[5]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 17, 817.
[6]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 14, 1286.



Eibner[1]) und Lange glückte es bei ihren Untersuchungen über die Konstitutionsfrage des Chinophtalons aus Phtalylchlorid und Chinaldin einen aldolartigen Körper darzustellen, welcher beim Erhitzen über den Schmelzpunkt, beim Erwärmen mit Natronlauge und nachfolgendem Ansäuern, sowie schon durch Kochen mit Wasser in Chinophtalon überging. Bei meinen Versuchen wurde sowohl das Isopyrophtalon direkt erhalten, als auch eine Zwischenverbindung isoliert, deren salzsaures Salz analysiert werden konnte. Man kann sich die Umsetzung vielleicht in folgender Weise entstanden denken:





Die Zwischenverbindung fiel bei der Behandlung der wässrigen Lösung des salzsauren Salzes mit Ätzkali stets ölig aus; ihr salzsaures Salz hingegen lieferte für die

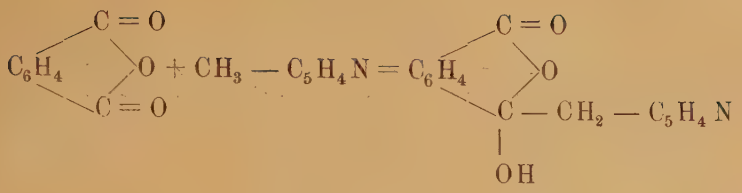
[1]) Liebig's Annalen 315, 3, 320.

Formel $(C_{11}H_{10}NOCl)\cdot HCl$ genau stimmende Analysenresultate, und gab mit Platin- und Goldchloridlösung die betreffenden Doppelsalze.

Durch die zweite Darstellungsmethode des Isopyrophtalons aus Phtalylchlorid gelang es also gleichzeitig seine Konstitution als eine asymmetrische festzustellen, und den indirekten Beweis für die symmetrische Form des Pyrophtalons zu erbringen. Denn, da der Pyridinkern, wie früher erörtert, nicht in Reaktion tritt, und auch eine Einwirkung des α-Picolins auf den Benzolkern des Phtalsäureanhydrids als ausgeschlossen erscheint, bleibt für Zusammensetzung des Pyrophtalons nur die Annahme der symmetrischen Form.

Es erübrigt nun noch von einem aldolartigen Körper zu sprechen, dessen Entstehung bei der Darstellung beider Phtalone durch Erhitzen in zugeschmolzenen Rohren beobachtet, und dessen Formel durch die Analyse des bei der Gewinnung des Iso-Pyrophtalons erhaltenen Nebenproduktes festgestellt wurde. Diese Verbindung ist in heissem Wasser leicht löslich, und kann daher durch Kochen der Phtalone mit Wasser, bei der Unlöslichkeit derselben in diesem Lösungsmittel, bequem isoliert werden. Aus Alkohol, in welchem er ebenfalls beim Erwärmen spielend leicht löslich ist, wird der Körper durch Umkrystallisieren in gelben Blättchen vom Schmelzpunkt 180° erhalten.

Er enthält ein Molekül Wasser mehr als die beiden Phtalone, welches jedoch durch Trocknen und Stehenlassen im Exsiccator über Schwefelsäure nicht entfernt werden konnte. An Stelle von Krystallwasser scheint sich mithin ein Hydrat gebildet zu haben, welches wohl eine analoge Zusammensetzung besitzt, wie die aldolartigen Reaktionsprodukte aliphatischer Aldehyde mit Chinaldin von W. v. Miller und die bekannten Alkine von Ladenburg. Die Entstehung dürfte für das neben dem Isopyrophtalon gewonnene Produkt nach folgender Gleichung zu denken sein:



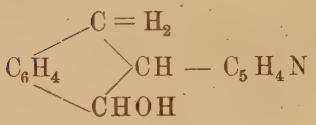
Bei der Kondensation von Chinaldin mit Phtalsäureanhydrid sowohl, als auch bei jener mit Phtalylchlorid gelangten Eibner[1]) und Lange zu einem analogen Körper. Auf eine genauere Untersuchung dieser interessanten Verbindung musste ich leider aus Mangel an Substanz infolge ganz geringer Ausbeute verzichten.

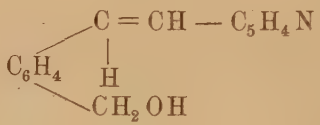
Um so zahlreichere Versuche wurden dafür mit den beiden isomeren Phtalonen gemacht. Durch Reduktion der Körper in Eisessiglösung mit Zinkstaub konnten zwei Basen erhalten werden, deren Salze verschiedene Eigenschaften und Schmelzpunkte zeigten. Stärkere Reduktionsmittel führten zu einer Zerlegung der Phtalone in ihre Bestandteile. Bei der Reduktion des Pyrophtalons wurde ein im Vacuum zwischen 140° und 160° bei 10 mm. Druck übergehendes, gelbes Öl gewonnen, das zu hohe Analysenresultate ergab und auch bei weiterem Fraktionieren nicht rein zu erhalten war; da dasselbe aber mehrere schön krystallisierte, beständige Salze und ein schneeweisses Benzoat lieferte, konnte seine Konstitution trotzdem festgestellt werden.

Das isomere Phtalon ergab bei der Reduktion ebenfalls ein gelbes Öl von intensivem Geruche; es glückte jedoch in diesem Falle dasselbe auf dem Umwege über das Quecksilberdoppelsalz zu reinigen. Das zuletzt erhaltene, hellgelbe Öl wurde analysiert und brachte gute Werte für die berechnete Formel ein; seine Salze sind schön krystallisiert, und bestätigten durch ihre Analysenresultate die für die reduzierte Base angenommene Zu-

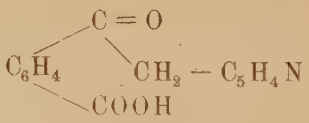
[1]) Liebig's Annalen, 315, 3 322.

sammensetzung. Beide Reduktionsprodukte sind Alkohole, und zwar dürfte sich bei der Isomerie der Phtalone mit grosser Wahrscheinlichkeit im ersten Falle ein sekundärer, im zweiten dagegen ein primärer Alkohol gebildet haben. Es ist mithin merkwürdiger Weise nur eine Carbonylgruppe gänzlich reduciert worden, während nach der Theorie die Bildung eines zweiwertigen Alkohols oder eines vollständig reducierten Körpers zu erwarten war.



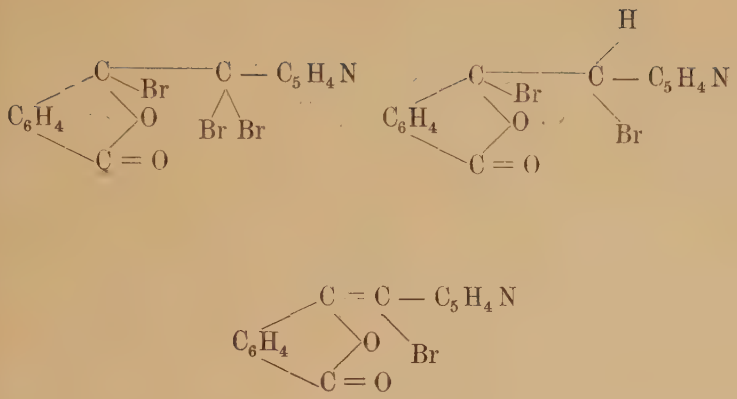


Durch Kochen von alkoholischer Pyrophtalonlösung mit Ätzkali konnte ferner ein Kaliumsalz dargestellt werden, welches in prächtigen, feuerroten Nadeln krystallisierte. Trotz wiederholter Versuche gelang es jedoch nicht, aus demselben die theoretisch mögliche Ketonsäure des Phtalons

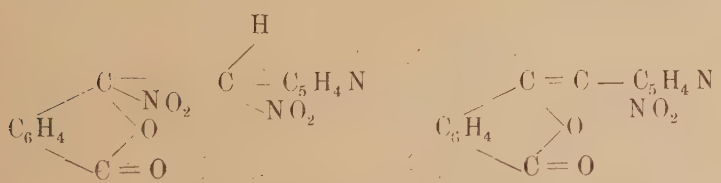


durch Einwirkung von verdünnter Salzsäure oder von anderen Säuren zu erhalten.

Um weitere Beweise für die asymmetrische Konstitution des Isopyrophtalons zu erzielen, wurde dasselbe bromiert und nitriert. Nach der Theorie war auf Grund der einen vorhandenen Doppelbindung die Bildung dreier Bromderivate möglich, und zwar diejenige des Dibromderivates durch Addition, die des Tribromides durch Addition und Substitution, diejenige des Monobromderivates durch Substitution allein.

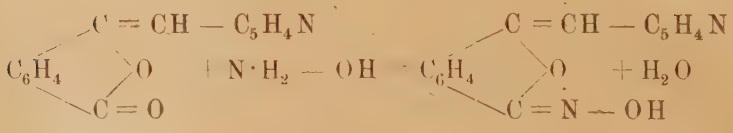


Das Tribromid, ein prächtig roter Körper, konnte sowohl durch Bromieren in Eisessig- wie in Chloroform-Lösung erhalten werden; es ist jedoch sehr wenig beständig, und giebt schon beim Absaugen auf der Nutsche Brom ab. Eine Bildung des Dibromides konnte nicht beobachtet werden; dagegen gelang die Darstellung des Monobromderivates, welches durch Eingiessen der vom Tribromid abfiltrierten, essigsauren Lösung in Eiswasser in schönen, weissen Krystallen ausgeschieden wurde, welche richtige Analysenresultate ergaben. Infolge der doppelten Bindung war weiterhin theoretisch die Darstellung eines Dinitroderivates durch Addition, diejenige einer Mononitroverbindung durch Substitution möglich.



Beide Körper konnten durch Anwendung von Stickstoffdioxyd aus salpetersaurem Blei in einem Falle, und von salpetriger Säure aus Arseniger- und Salpeter-Säure im anderen erhalten werden. Allein auch diesmal wurde die Erfahrung gemacht, dass das Additionsprodukt sehr labiler Natur ist, und sich an der Luft ohne weiteres zersetzt, während der durch Substitution gewonnene Körper äusserst stabil ist; derselbe konnte aber wenigstens durch rasches Umkrystallisieren auch aus dem Dinitro-Körper dargestellt werden.

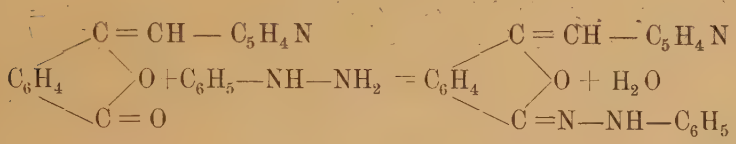
Interessante Unterschiede zwischen den beiden Phtalonen ergab die Einwirkung von Hydroxylamin, Phenylhydrazin und Anilin auf dieselben. Während sich das Pyrophtalon den beiden ersten Reagentien gegenüber unwirksam verhielt, zersetzte es sich bei der Kondensation mit Anilin, sowohl beim Erhitzen im zugeschmolzenen Rohre, als auch im Kölbchen mit Steigrohr beim gelinden Erwärmen über kleiner Flamme; eine Analyse bestätigte die Bildung von Phtalanil, welche auch bei dem Isomeren des Chinophtalons von Eibner[1]) und Merkel aufgetreten war. Mit Isopyrophtalon dagegen wurde sowohl ein Oxim, als auch ein Phenylhydrazon und Anilderivat erhalten.



Hydroxylamin wirkte in der Kälte auf das isomere Phtalon beim Stehenlassen nicht ein; das Oxim wurde erst durch mehrstündiges Erwärmen der Lösung und Aus-

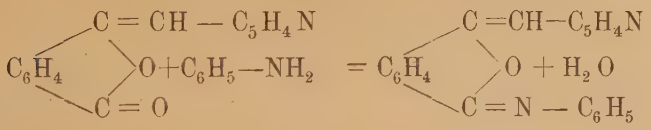
[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 35, 2297.

spritzen derselben mit wenig kaltem Wasser in gelben Blättchen vom Schmelzpunkt 240° erhalten. Bei der Bildung des Phenylhydrazons wurde ein analoges Verhalten beobachtet.



Dieser Körper fiel erst nach dem Erwärmen der essigsauren Lösung des isomeren Pyrophtalons mit Phenylhydrazin, und Eingiessen derselben in kaltes Wasser in hellbraunen Blättchen vom Schmelzpunkt 127° aus.

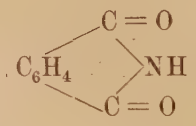
Die Kondensation des Isopyrophtalons mit Anilin gelang, sowohl über der freien Flamme in einem Kölbchen mit Steigrohr, als auch beim Erhitzen im zugeschmolzenen Rohre auf 230°, allein nur bei Gegenwart von wasserfreiem Chlorzink. Das leicht isolierbare, aus schönen, granatroten Nadeln bestehende Anilderivat schmilzt bei 185° und hat die Zusammensetzung:



Durch Erwärmen mit verdünnten Mineralsäuren wird es leicht in das isomere Pyrophtalon zurückverwandelt, und zeigt auch durch ein derartiges Verhalten den Charakter einer wahren Anilverbindung, einer komplicierten Schiff'schen Base. Durch diese divergierenden Resultate dürfte die Verschiedenheit der beiden Phtalone genügend bewiesen sein.

II. Die beiden Pyrophtaline.

Nachdem Eibner und Lange für die Richtigkeit der asymmetrischen Konstitution des Chinophtalons zahlreiche Belege gebracht hatten, wendeten sie sich der Untersuchung zweier Chinophtaline zu[1]), welche von Jacobsen durch Einwirkung von Ammoniak auf Chinophtalon einerseits, und von Phtalimid auf Chinaldin andererseits erhalten, und durch ein Patent vom 30. November 1883 geschützt worden waren. Durch mehrere Versuche gelang es ihnen, die Verschiedenheit der beiden isomeren Imide nachzuweisen, und, ausser dem Beweise für ihre Zusammensetzung, auch jenen für die symmetrische Konstitution des Phtalimids zu erbringen.



Da ich nun bei einer Reihe von Kondensationen ebenfalls auf zwei verchiedenen Wegen zu zwei Pyrophtalinen gelangt war, schien es mir von allgemeinerem Interesse zu sein, über ihre Konstitution einige Klarheit zu erhalten. Jacobsen[2]) und Reimer erwähnen zwar am Schlusse ihres Berichtes über die Darstellung von Chino- und Pyro-Phtalon mit kurzen Worten, dass α-Picolin auch mit anderen Säureanhydriden, ferner mit Säureimiden z. B. Phtalimid und Säurechloriden z. B. Benzoylchlorid Kondensationsprodukte liefert, bringen aber in keiner neuen Abhandlung den experimentellen Beweis für diese Behauptungen. Mit Phtalimid scheinen sie durch Ammoniakaustritt bei einer Kondensation mit α-Picolin Pyrophtalon

---

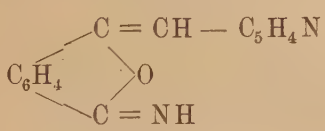
[1]) Liebig's Annalen, 315, 3, 327.

[2]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 16, 2, 2603.

erhalten zu haben, worauf wohl auch ihre Annahme von der symmetrischen Konstitution desselben zurückzuführen ist.

I. Pyrophtalin aus Iso-Pyrophtalon und Ammoniak.

Diese Verbindung, welche zum Unterschiede von der isomeren als α-Pyrophtalin bezeichnet werden möge, wurde durch achtstündiges Erhitzen von Isopyrophtalon mit alkoholischem Ammoniak im zugeschmolzenen Rohre in guter Ausbeute erhalten. Sie stellt einen prächtig roten, in kleinen Nadeln krystallisierenden Körper dar, vom Schmelzpunkt 185°. Mit Säuren wurden infolge der grossen Basicität dieses Imids gut charakterisierte, beständige, einfache und Doppel-Salze erhalten, welche sich von denen des isomeren Phtalins durch anderes Aussehen und verschiedenen Schmelzpunkt unterscheiden. Die Bildung eines Oxims oder Phenylhydrazons konnte dagegen nicht beobachtet werden. Schon durch kurzes Kochen mit verdünnten Säuren erfolgt die Überführung in das Isopyrophtalon; die Imidgruppe des α-Pyrophtalin ist mithin sehr leicht abspaltbar. Aus diesem Grunde erscheint die Annahme gerechtfertigt, dass sich die Imidgruppe hier ausserhalb des Lactonringes befindet,

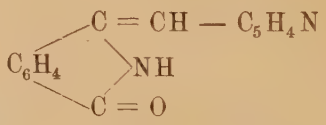


da im anderen Falle eine Abspaltung nur durch längere Einwirkung von starken Säuren eintreten kann.

2. Pyrophtalin aus Phtalimid.

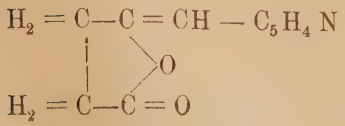
α-Picolin reagiert nur bei Gegenwart von Chlorzink erfolgreich mit Phtalimid; es tritt Wasser aus und es

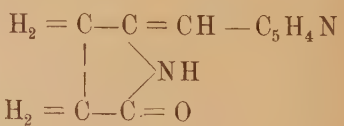
bildet sich, sowohl bei Vornahme der Reaktion im offenen Porzellantiegel, als auch beim Erhitzen im zugeschmolzenen Rohre ein Imid, das zum Unterschiede von der α-Verbindung die Bezeichnung β-Pyrophtalin tragen möge. Dasselbe unterscheidet sich schon durch Farbe, Form und Schmelzpunkt wesentlich von seinem Isomeren; denn während bei diesem rote Nädelchen vom Schmelzpunkt 185° erhalten worden waren, krystallisierte das β-Pyrophtalin in hellgelben Blättchen, welche bei 255° schmelzen. Das β-Imid besitzt ebenfalls basische Eigenschaften, und gibt mit verdünnten Säuren schön krystallisierte Salze, mit Platin-, Thallium-, Gold-, Quecksilber-Chlorid und verdünnter Salzsäure die betreffenden, beständigen Doppelsalze. Die Umwandlung dieses Phtalins in das Iso-Pyrophtalon erfolgte erst nach mehrstündigem Kochen mit konzentrierter Salzsäure; es ist also ungleich beständiger wie das α-Pyrophtalin, und dürfte daher wohl die Imidgruppe an Stelle des Anhydridsauerstoffes enthalten.



Eine Umwandlung von α-Pyrophtalin in das β-Derivat oder umgekehrt konnte nicht beobachtet werden.

Im Anschlusse an diese Konstitutionsfragen wurden noch einige Kondensationen von Bernsteinsäureanhydrid und Succinimid mit α-Picolin in Angriff genommen, in der sicheren Erwartung den isomeren Pyrophtalonen und -Phtalinen analoge Körper zu erhalten.





Allein beide Versuche mussten nach öfterem Misslingen aufgegeben werden, da bis zu einer gewissen Temperatur bei stufenweisem Erhitzen gar keine Einwirkung stattfand, dann aber gänzliche Zersetzung eintrat. Während Eibner[1]) und Lange bei der Kondensation von Bernsteinsäureanhydrid mit Chinaldin dieselbe Erfahrung gemacht hatten, konnten sie mit Succimid einen dem β-Chinophtalin analogen Körper darstellen, und aus diesem durch vierstündiges Erhitzen mit konzentrierter Salzsäure auf 100° C. eine Sauerstoff an Stelle der Imidgruppe enthaltende Verbindung isolieren.

[1]) Liebig's Annalen 315, 354—356.

Experimenteller Teil.

I. Kondensation von α-Picolin mit Phtalsäureanhydrid.

Das von Jacobsen und Reimer[1]) zuerst erhaltene Pyrophtalon wurde anfangs nach ihrer Methode dargestellt.

20 gr. frisch destilliertes α-Picolin (von der Aktiengesellschaft für Erdöl in Erkner bei Berlin), welches zwischen 128°—132° überging, wurde mit 5 gr. Phtalsäureanhydrid und 20 gr. wasserfreiem Chlorzink im zugeschmolzenen Rohre fünf Stunden auf 200° erhitzt. Nach dem völligen Erkalten bildete der Rohrinhalt eine feste, braune Masse, welche durch Kochen mit verdünnter Salzsäure von Verunreinigungen befreit wurde. Das in verdünnter Salzsäure vollkommen unlösliche, braune Pulver wurde nach eingehender Behandlung mit heissem Wasser, in welchem es ebenfalls unlöslich ist, mehrfach aus Eisessig und Alkohol umkrystallisiert und schliesslich in glänzenden, gelben Blättchen erhalten, welche sich bereits bei 240° verändern und bei 260° schmelzen. Der Körper ist ebenso wie das Chinophtalon in Alkohol schwer löslich, in Eisessig dagegen in der Wärme spielend leicht löslich. In Äther und Schwefelkohlenstoff ist er unlöslich, wie auch in Benzol, Toluol und Xylol, in Chloroform schwer löslich.

---

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 16, 2, 2603.

Das Phtalon ist ein gelber Farbstoff; es färbt Wolle und Seide gelb, aber weit schwächer als das Chinophtalon. Neben dem Pyrophtalon als Hauptprodukt entstand noch in geringen Mengen ein zweiter Körper, welcher sich in heissem Wasser sehr leicht löste, und auch bei der Darstellung des Iso-Pyrophtalons beobachtet wurde.

Nach der Beschreibung dieses Isomeren werde ich die Eigenschaften des Nebenproduktes eingehend behandeln.

Die Analyse ergab für das Pyrophtalon (vom Mol. Gew. 223) folgende Zahlen:

		Berechnet für: $C_{14}H_9NO_2$	Gefunden:
0,1741 gr. Substanz lieferten:			
0,4781 gr. CO_2	% C	75,33	74,89
0,0661 gr. H_2O.	% H	4,04	4,21

Neue Darstellungsweise des Pyrophtalons mit quantitativer Ausbeute.

Eibner und Lange[1]) erhielten das Chinophtalon am raschesten und in bester Ausbeute durch Erhitzen gleicher Gewichtsmengen von Chinaldin und Phtalsäureanhydrid in einem mit Steigrohr versehenen Kolben auf dem Sandbade. Die Wahrscheinlichkeit des Gelingens war in diesem Falle eine sehr grosse, da Chinaldin erst bei 238°—239° flüchtig ist; bei dem um 110° niedrigeren Siedepunkte des α-Picolin jedoch musste ein Erfolg als sehr fraglich erscheinen. Gegen alles Erwarten ging aber die Bildung des Pyrophtalons ganz glatt vor sich, und zwar wurde dasselbe in nahezu theoretischer Ausbeute erhalten, während bei der Kondensation im Rohre durch Erzeugung von Schmieren bedeutende Verluste hervorgerufen wurden.

[1]) Liebig's Annalen, 315, 3, 336.

Die Darstellungsweise war folgende:

Molekulare Mengen von α-Picolin und Phtalsäureanhydrid wurden mit wenig wasserfreiem Chlorzink in einem Kolben am Rückflusskühler auf dem Ölbade langsam bis 200° erhitzt und drei Stunden der Einwirkung dieser Temperatur ausgesetzt. Beim allmählichen Erkalten krystallisierte die ganze Masse in prächtigen, langen, gelben Nadeln aus, welche schliesslich durch einmaliges Umkrystallisieren aus Alkohol in glänzenden hellgelben Blättchen vom Schmelzpunkt 260° erhalten wurden.

Eine Analyse ergab folgende Zahlen:

	Berechnet für:	Gefunden:
0,1828 gr. Substanz lieferten:	$C_{14}H_9NO_2$	
0,5052 gr. CO_2	% C 75,33	75,37
0,0705 gr. H_2O	% H 4,04	4,28

Reduktion des Pyrophtalons.

Die vorzügliche Ladenburg'sche Reduktionsmethode mit Natrium und Alkohol konnte wegen der leichten Zersetzlichkeit des Pyrophtalons nicht angewendet werden; Natriumamalgam wirkte auch noch zu stark auf das Phtalon ein. Daher wurden 10 gr. des Ausgangsmaterials in möglichst geringem Überschuss von Eisessig gelöst und mit fein pulverisiertem Zinkstaub behandelt. Schon kurze Zeit nach der Einführung desselben war eine deutliche Veränderung der braunen Lösung bemerkbar, sie färbte sich mehr und mehr hellgelb und wurde nun zum Abschluss der Reduktion fünf Stunden über kleiner Flamme auf dem Drahtnetze am Rückflusskühler erhitzt. Nachdem sämtlicher Wasserstoff abgegeben war, wurde die hellgelbe Lösung rasch von dem Zinkschwamm abfiltriert und mit Wasser versetzt, um das Ausfallen von essigsaurem

Zink zu verhindern; beim Zugeben von Wasser entstand sofort eine prachtvolle, tiefblaue Fluorescenz. Mit festem, kohlensaurem Kalium wurde die noch vorhandene Essigsäure abgestumpft, wobei sich das Reduktionsprodukt in grossen, dunkelgrünen Öltropfen von der übrigen Lösung abschied und mit Äther aufgenommen wurde. Die grüne, ätherische Lösung wurde mit Kaliumkarbonat getrocknet und hierauf der Äther abdestilliert. Es blieb ein dunkelgelbes Öl zurück, welches im Vacuum bei 10 mm Druck zwischen 140° und 160° zum grössten Teile destillierte. Dieses Öl konnte auch nach wochenlangem Stehen im Exsiccator nicht zum Krystallisieren gebracht werden, ebenso waren zahlreiche neue Versuche, einen einheitlichen Siedepunkt zu erzielen, gänzlich erfolglos, sodass schliesslich bei der geringen Ausbeute die Feststellung der Konstitution auf die Analyse von vorzüglich krystallisierenden Salzen beschränkt wurde.

Zwei Kohlenwasserstoffbestimmungen ergaben für das Reduktionsprodukt zu hohe Zahlen:

I.	II.
0,1700 gr. Substanz lieferten:	0,1892 gr. Substanz lieferten:
0,5295 gr. CO_2 und	0,5862 gr. CO_2 und
0,1060 gr. H_2O	0,1173 gr. H_2O.

Berechnet für:		Gefunden:	
I. $C_{14}H_{13}NO$.	II. $C_{14}H_{13}N$	I.	II.
% C 79,62	86,15	84,94	84,49.
% H 6,16	6,67	6,92	6,88.

Das salzsaure Salz.

$(C_{14}H_{13}NO)\cdot HCl$.

Mol.-Gew. = 247,5.

Beim Versetzen mit verdünnter Salzsäure löste sich die Base schon in der Kälte glatt auf; es konnte jedoch selbst nach mehrtägigem Stehenlassen und wiederholtem

Einengen der Lösung lange keine Ausscheidung erhalten werden. Erst nach wochenlangem Stehen bildeten sich kleine, derbe, weisse Nadeln, vom Schmelzpunkt 72°, welche nach sorgfältigem Waschen und Trocknen sofort analysiert wurden.

Es lieferten:

	Berechnet für die Formel:	Gefunden:
0,1892 gr. Substanz	$(C_{14}H_{13}NO)\cdot HCl$.	
0,4701 gr. CO_2	% C 67,87	67,76
0,0929 gr. H_2O	% H 5,25	5,45

Das salpetersaure Salz.

$(C_{14}H_{13}NO)\cdot HNO_3$

Mol.-Gew. = 274.

Dasselbe wurde erhalten, indem die Base in der Kälte in absolutem Alkohol gelöst, die klare, gelbe Flüssigkeit mit ein paar Tropfen konz. Salpetersäure versetzt und absoluter Äther bis zur bleibenden Trübung zugegeben wurde. Nach Verlauf von mehreren Tagen krystallisierte das Salz in schönen, langen, spiessigen, farblosen Nadeln aus.

Schmelzpunkt 135° unter lebhafter Gasentwicklung.

Das Platindoppelsalz.

$(C_{14}H_{13}NO\cdot HCl)_2\cdot PtCl_4$

Mol.-Gew. = 831,84.

Das Platindoppelsalz fällt beim Versetzen der salzsauren Lösung der Base mit Platinchloridlösung in braungelben Flocken aus.

Unter dem Mikroskop sind nach dem Erkalten der warmen Flüssigkeit bei einer Probe schöne, rechteckige Tafeln deutlich erkennbar; durch Umkrystallisieren aus salzsaurem Wasser wurden feine, braungelbe, kammförmig

aneinandergewachsene Nadeln erhalten. Es genügt ein einmaliges Umkrystallisieren, um das Salz vollkommen analysenrein zu erhalten.

Dasselbe ist in Wasser sehr schwer löslich, in verdünntem und abs. Alkohol, sowie in Äther vollkommen unlöslich. Bei 140° beginnt es sich dunkler zu färben und schmilzt bei 175° unter Zersetzung und Gasentwicklung.

Die Analyse ergab für:

$(C_{14}H_{13}NO \cdot HCl)_2 PtCl_4$ folgende Resultate:

1. Platinbestimmung.

I.	II.
0,20025 gr. Substz. lieferten:	0,1414 gr. Substz. lieferten
0,0471 gr. Pt	0,0332 gr. Pt.

2. Kohlenwasserstoffbestimmung:

III.	IV.
0,1769 gr. Substanz ergaben:	0,0887 gr. Substanz ergaben:
0,2636 gr. CO_2	0,1357 gr. CO_2
0,0582 gr. H_2O	0,0297 gr. H_2O.

Berechnet für:	Gefunden:			
$(C_{14}H_{13}NO \cdot HCl)_2 \cdot PtCl_4$	I.	II.	III.	IV.
% Pt 23,42	23,52	23,48	—	—
% C 40,39	—	—	40,63	40,48
% H 3,39	—	—	3,65	3,72

Das Golddoppelsalz.

$(C_{14}H_{13}NO \cdot HCl) \cdot AuCl_3$

Mol.-Gew. = 551,17.

Die salzsaure Lösung der Base wurde in der Wärme mit Goldchlorid versetzt, wodurch ein feinkörniger Niederschlag ausfiel.

Derselbe wurde abgesaugt und mit kaltem Wasser gründlich gewaschen. Darauf wurde das Salz aus heissem,

salzsauren Wasser umkrystallisiert, wobei es sich in langen, hellgelben Nadeln ausschied.

In Wasser und Äther ist es unlöslich, dagegen in verdünntem Alkohol in der Wärme leicht löslich.

Schmelzpunkt: 146—147°.

Goldbestimmung:

Bei der Analyse ergaben:

		Berechnet für:	Gefunden:
0,1265 gr.	Substanz:	$(C_{14}H_{13}NO \cdot HCl) \cdot AuCl_3$	
0,0475 gr.	Au	% Au 37,39	37,54.

Das Quecksilberdoppelsalz.

$(C_{14}H_{13}NO \cdot HCl) \cdot HgCl_2$

Mol.-Gew. = 518,82.

Das Quecksilberdoppelsalz wird erhalten durch Auflösen der Base in verdünnter Salzsäure und Versetzen dieser Lösung mit Mercurichlorid in der Wärme. Beim Erkalten schied sich dann das Salz in breiten, zusammengewachsenen, weissen Nadeln aus, die zur Reinigung nochmals aus heissem, salzsäurehaltigen Wasser umkrystallisiert wurden. Hierdurch wurden lange, prachtvolle, federförmige, weisse Nadeln erzielt.

Die Krystalle sind in Wasser und Äther unlöslich, in verdünntem Alkohol schwer und nur bei starkem Kochen löslich.

Bei 172° schmilzt das Quecksilberdoppelsalz glatt. Zur Bestimmung desselben wurde eine Kohlenwasserstoffbestimmung mit der lufttrockenen Substanz ausgeführt.

Die Analyse ergab folgende Zahlen:

		Berechnet für die Formel:	Gefunden
0,2758 gr.	Substanz lieferten:	$(C_{14}H_{13}NO \cdot HCl) \cdot HgCl_2$	
0,3301 gr.	CO_2	% C 32,36	32,64
0,0710 gr.	H_2O	% H 2,72	2,86.

Das Pikrat.

$(C_{14}H_{13}NO)\cdot(C_6H_2(NO_2)_3OH)$

Mol.-Gew. = 440,32.

Eine alkoholische Lösung reiner Pikrinsäure (vom Schmelzpunkt 122° erzeugte in der alkoholischen Lösung der Base nach Wasserzusatz einen reichlichen, gelben Niederschlag, der aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert wurde. Es schieden sich beim Erkalten schöne, goldgelbe, schimmernde Nadeln ab.

In Wasser und verdünntem Alkohol waren sie in der Wärme spielend leicht löslich, in Äther unlöslich.

Da eine Kohlenwasserstoffbestimmung durchweg zu hohe Resultate ergab, wahrscheinlich infolge von Verunreinigung der Krystalle durch Pikrinsäure, so wurde das Pikrat nach jedesmaligem, sorgfältigen Auswaschen mit kaltem Alkohol, viermal umkrystallisiert, und dadurch vollständig analysenrein erhalten.

Bei 126° schmilzt das Salz unter lebhafter Gasentwicklung.

Die Stickstoffbestimmung ergab folgende Zahlen:

0,0395 gr. Substanz ergaben: 4,4 ccm. N bei 17° und 757 mm Druck.

Berechnet für:	Gefunden:
$(C_{14}H_{13}NO)\cdot(C_6H_2(NO_2)_3OH)$	
% N 12,75	12,59.

Das Jodmethylat.

$(C_{14}H_{13}NO)\cdot CH_3\cdot J$

Mol.-Gew. = 353.

Die Base wurde in absolutem Alkohol gelöst, und mit einem geringen Überschuss von Jodmethyl versetzt; da sich nach einigen Tagen noch keine Krystallbildung

zeigte, wurde die Lösung auf dem Wasserbade am Rückflusskühler zwei Stunden erwärmt und dann wieder sich selbst überlassen.

Nach längerer Zeit bedeckte sich der Boden des Becherglases mit kleinen, glänzenden, dunkelroten Nadeln vom Schmelzpunkt 130°, die sich rasch an der Luft zersetzten.

Das Benzoat der reduzierten Base.

$C_{21}H_{17}NO_2$

Mol.-Gew. = 315,2

Der Benzoylester wurde auf zweierlei Weise erhalten. Im einen Falle wurde 1 gr. der Base in Natronlauge suspendiert, und im Scheidetrichter allmählich mit der berechneten Menge Benzoylchlorid versetzt. Nach starkem Schütteln erwärmte sich die Lösung, die Öltropfen ballten sich zusammen und sammelten sich in dicken Klumpen von weissgelber Farbe am Boden des Scheidetrichters. Nach Beendigung der Reaktion wurde die erstarrte Masse von Natronlauge durch Absaugen auf der Nutsche befreit und solange aus Äther umkrystallisiert, bis schneeweisse kleine Nadeln auskrystallisierten. In Alkohol sind dieselben leicht löslich.

Schmelzpunkt 36—37°.

Dasselbe Produkt wurde durch Lösen der reducierten Base in Chloroform und tüchtiges Schütteln mit Benzoylchlorid und Natronlauge erhalten. Anfangs schied sich ein weisser, flockiger Niederschlag aus, welcher wahrscheinlich das in Chloroform unlösliche, salzsaure Salz des gebildeten Esters darstellte. Durch Zugeben von weitererer Natronlauge wurde dasselbe zerlegt; das gebildete Benzoat löste sich in übershüssigem Chloroform auf. Nachdem die Lösung mehrere Stunden, unterbrochen von zeitweisem, tüchtigen Schütteln, sich selbst überlassen war, wurde die deutlich nach Benzoylchlorid

riechende Chloroformschicht abgelassen, das Chloroform abgedampft, und der Rückstand mit Äther aufgenommen. Es resultierte der eben beschriebene Ester vom Schmelzpunkte 37°.

Derselbe besitzt einen intensiven, angenehmen Geruch. Die Analyse lieferte folgende Zahlen:

	Berechnet für:	Gefunden:
0,0954 gr. Substanz ergaben:	$C_{21}H_{17}NO_2$	
0,2590 gr. CO_2	% C 74,49	74,04
0,0410 gr. H_2O	% H 4,88	4,77.

Das Kaliumsalz.

$C_{14}H_{10}NO_3K$

Mol.-Gew. = 279.

Gegen ätzende Alkalien verhält sich das Pyrophtalon sehr schwach sauer. Beim Anreiben mit Natronlauge ist keine Veränderung zu bemerken. Bei Gegenwart von Alkohol dagegen erhält man schon bei gewöhnlicher Temperatur sofort eine feuerrote Masse, wobei auch etwas Farbstoff in Lösung geht.

5 gr. Pyrophtalon wurden in Alkohol gelöst, und mit der berechneten Menge Ätzkali mehrere Stunden auf dem Wasserbade am Rückflusskühler erwärmt. Das erhaltene rote Reaktionsprodukt wurde mehrmals aus Alkohol umkrystallisiert, und schliesslich in kurzen, roten Nadeln gewonnen. Trotz vieler Versuche zur gänzlichen Befreiung von überschüssigem Alkali blieb immer noch etwas daran haften, sodass viel zu niedrige Resultate an Kohlenstoff und Wasserstoff erhalten wurden. Das Auswaschen musste schliesslich wegen eintretender Zersetzung aufgegeben werden.

Dieselbe Erfahrung machten Eibner und Lange[1]) bei der analogen Reaktion beim Chinophtalon.

---

[1]) Liebig's Annalen 315, 337—338.

Versuch zur Darstellung der Ketosäure des Pyrophtalons.

Das Kalisalz wurde durch Kochen mit verdünnter Salzsäure gelöst; beim Erkalten fielen prachtvolle, goldgelbe Blättchen aus, vom Schmelzpunkt 260°. Mithin war reines Pyrophtalon zurückgewonnen worden, was auch durch die Analyse bestätigt wurde.

Wiederholte Versuche blieben gleichfalls erfolglos.

Versuche zur Bildung eines Oxims und Phenylhydrazons.

2 gr. Pyrophtalon wurden in Alkohol gelöst, und mit Lösungen von 1 gr. salzsaurem Hydroxylamin in 8 ccm. Wasser, und von 5 gr. Ätzkali in 15 ccm. Wasser versetzt; nach zweistündigem Erwärmen liess ich die Lösung langsam erkalten: es fielen gelbe Blättchen aus, welche bei 260° schmelzen.

2 gr. Pyrophtalon wurden in wenig Eisessig gelöst und in der Kälte mit der molekularen Menge Phenylhydrazin versetzt. Nach einiger Zeit krystallisierten gelbe Blättchen aus vom Schmelzpunkt 260°.

Auch durch längeres Erwärmen war das Phenylhydrazon nicht zu erzielen. In beiden Fällen erhielt ich Pyrophtalon zurück.

II. Kondensation von α-Picolin mit Überschuss von Phtalsäureanhydrid.

Durch Anwendung von anderen Gewichtsmengen der Ausgangsmaterialien, und Einwirkung einer höheren Temperatur gelang es, ein Isomeres des Pyrophtalons darzustellen, welches sich nicht nur durch einen um 20° höheren Schmelzpunkt, sondern auch durch Bildung anderer Derivate von diesem verschieden erwies.

Zur Darstellung des neuen Körpers wurden 20 gr. frisch destilliertes α-Picolin (Siedepunkt: 128—132°), 15 gr. Phtalsäureanhydrid und ein Körnchen Chlorzink im zugeschmolzenen Rohre fünf Stunden auf 230° erhitzt. Das Rohr zeigte beim Abschmelzen der Kapillare nur geringen Druck und enthielt fast trockene, dunkle Blättchen, deren Geruch noch sehr stark an α-Picolin erinnerte. (Bei Anwendung von Mengen an Phtalsäureanhydrid über 15 gr. resultierten dunkle Schmieren, welche sehr schlechte Ausbeute an Isopyrophtalon lieferten). Durch Kochen mit Salzsäure und nachheriges Reinigen mit heissem Wasser wurden die zuletzt orangegelben Krystalle von Verunreinigungen befreit; einmaliges Umkrystallisieren aus heissem Alkohol genügte, um sie in analysierbarem Zustande zu erhalten. Am schönsten krystallisiert das Phtalon aus einer Mischung von gleichen Teilen Eisessig und Alkohol aus, und zwar bildet es grosse, orangegelbe, tafelige Blätter von quadratischem Habitus. Bei 260° beginnt es sich zu verändern, und schmilzt bei 280°. In Alkohol ist das Isomere etwas leichter löslich als das Pyrophtalon, im übrigen aber zeigt es die gleiche Löslichkeit und denselben Farbstoffcharakter.

Mit konzentrierter Salzsäure giebt es einen roten Niederschlag, mit konzentrierter Schwefelsäure entsteht eine dunkelrote Lösung, Natronlauge färbt die Krystalle rot. Auch bei diesem Isomeren des Pyrophtalons wurde ein in heissem Wasser leicht lösliches Nebenprodukt erhalten.

Eine Kohlenwasserstoffbestimmung ergab für:

		Berechnet für:	Gefuuden:
0,1740 gr. Substanz:	$C_{14}H_9NO_2$		
	Mol.-Gew. = 223		
0,4793 gr. CO_2		% C 75,33	75,12
0,0633 gr. H_2O		% H 4,04	4,04 (!)

III. Nebenverbindung aus Phtalsäureanhydrid und α-Picolin.

$C_{14}H_{11}NO_3$

Mol.-Gew. = 241.

Bei der Darstellung des Pyrophtalons sowohl, wie auch bei jener seines Isomeren konnte, wie schon angedeutet, ein in geringen Mengen entstandenes Nebenprodukt durch Behandeln der Krystalle mit heissem Wasser isoliert werden. Dasselbe scheidet sich beim Erkalten in gelben Flocken aus, ist in heissem Alkohol spielend leicht löslich — im Gegensatz zu den beiden Phtalonen — und wurde aus diesem Lösungsmittel in gelben Blättchen vom Schmelzpunkt 180° erhalten. In Äther ist es unlöslich.

Der Körper enthält ein Molekül Wasser mehr als das Pyrophtalon, von welchem jedoch nicht mit Bestimmtheit behauptet werden kann, dass es als Krystallwasser aufzufassen ist. Da dieses Molekül Wasser auch nach wochenlangem Stehen im Exsiccator nicht entweicht, spricht die grössere Wahrscheinlichkeit für eine Hydratbildung, wenigstens bei dem Isopyrophtalon. Auf Zusatz von verdünnten Säuren werden die Phtalone erhalten. Die Analyse des bei der Darstellung des Isopyrophtalons als Nebenprodukt gewonnenen Körpers ergab:

		Berechnet:	Gefunden:
für 0,2002 gr. Substanz:		$C_{14}H_{11}NO_3$	
0,5098 gr.	CO_2	% C 69,70	69,44
0,0869 gr.	H_2O	% H 4,56	4,82

Reduktion des Isopyrophtalons.

$C_{14}H_{13}NO$

Mol.-Gew. = 211.

Durch Einwirkung von Zinkstaub auf eine Lösung des Isopyrophtalons in Eisessig wurde ein Reduktionsprodukt erzielt, das nach der grossen Wahrscheinlichkeit

einer asymmetrischen Konstitution für das Isopyrophtalon, als ein primärer Alkohol zu betrachten sein dürfte, während die Reduktion des Pyrophtalons als Resultat einen sekundären Alkohol ergab. Die Darstellung der reduzierten Base erfolgte in der früher angegebenen Weise; es gelang jedoch in diesem Falle, das erhaltene, gelbe Öl auf dem Umwege über das Quecksilberdoppelsalz zu reinigen. Das rein weisse Quecksilbersalz wurde nach mehrfachen Umkrystallisieren in verdünnter Salzsäure gelöst, und das Quecksilber in der Wärme durch Schwefelwasserstoff als Sulfid ausgefällt. Beim Versetzen des Filtrates mit Ätzkali schied sich die reduzierte Base in weissgelben Flocken ab, welche jedoch beim Filtrieren ölig wurden. Aus diesem Grunde wurde die Lösung mit Äther ausgeschüttelt, die ätherische Lösung sorgfältig getrocknet und das nach dem Verdunsten des Äthers erhaltene reine, hellgelbe Öl sofort analysiert. Bei der geringen Ausbeute wurde von einer Destillation im Vaccum als aussichtslos abgesehen. Die reduzierte Base besitzt einen eigentümlichen, intensiven Geruch, welcher mit demjenigen von frischen Schnittbohnen grosse Ähnlichkeit hat; sie liefert mit Säuren gut charakterisierte, beständige Salze, deren Schmelzpunkte sämmtlich von denen des sekundären Alkohols verschieden sind:

Analyse:

		Berechnet:	Gefunden:
0,1184 gr. Substanz lieferten:		$C_{14}H_{13}NO$	
0,3439 gr.	CO_2	% C 79,62	79,29
0,0679 gr.	H_2O	% H 6,16	6,37

Das salzsaure Salz.

$(C_{14}H_{13}NO)\cdot HCl.$

Mol.-Gewicht. = 247,5.

Die in Alkohol in der Kälte gelöste, reduzierte Base wurde mit verdünnter Salzsäure versetzt. Nach einiger

Zeit schieden sich kleine, gelbliche Flocken aus der Lösung ab, welche sich nach dem Absaugen zersetzten, und nicht umkrystallisiert werden konnten.

Das Platindoppelsalz.

$(C_{14}H_{13}NO \cdot HCl)_2 \cdot PtCl_4$

Mol.-Gew. = 831,84.

Beim Einführen von Platinchlorid in die salzsaure Lösung der reduzierten Base fällt ein voluminöser brauner Niederschlag aus. Das Platinsalz wurde aus salzsaurem Wasser umkrystallisiert, und dadurch in kleinen, braunen Nadeln vom Schmelzpunkt 188°, erhalten. In Äther und Wasser ist es wenig löslich.

Die Analyse lieferte folgende Zahlen:

0,1268 gr. Substanz ergaben: 0,0301 gr. Pt.

	Berechnet:	Gefunden:
$(C_{14}H_{13}NO \cdot HCl)_2 \cdot PtCl_4$		
% Pt	= 23,42	23,73.

Das Golddoppelsalz.

$(C_{14}H_{13}NO \cdot HCl) \cdot AuCl_3$

Mol.-Gew. = 551,17.

Das Goldsalz fiel auf Zusatz von Goldchlorid zur salzsauren Lösung der Base als orangefarbiger Niederschlag aus, welcher aus heissem, salzsauren Wasser umkrystallisiert wurde. Dabei wurde ein Teil des Salzes ölig. Die Hauptmenge der Flüssigkeit konnte jedoch von dem Öl getrennt werden, und es schieden sich beim Erkalten grosse, goldgelbe Blätter ab; in heissem Alkohol sind dieselben löslich, in Äther und Wasser unlöslich. Schmelzpunkt 140°.

		Berechnet für:	Gefunden:
Die Goldbestimmung ergab für:			
0,1524 gr. Substanz:	$(C_{14}H_{13}NO \cdot HCl) \cdot AuCl_3$		
0,0569 gr. Au		% Au 37,39	37,33.

Das Quecksiberdoppelsalz.

$(C_{14}H_{13}NO \cdot HCl) \cdot HgCl_2$

Mol.-Gew. = 518,82.

Nach Zugabe von Mercurichlorid zur salzsauren Lösung der reduzierten Base krystallisierten schneeweisse, lange Nadeln aus, welche sofort zur Analyse verwendet wurden. In Wasser und Alkohol ist das Salz schwer löslich, in Äther unlöslich.

Schmelzpunkt 167°.

Bei der Analyse der lufttrocknen Substanz lieferten:

		Berechnet für:	Gefunden:
0,2356 gr. Substanz:	$(C_{14}H_{13}NO \cdot HCl) \cdot HgCl_2$		
0,2804 gr. CO_2		% C 32,36	32,46
0,0532 gr. H_2O		% H 2,72	2,51.

Das Pikrat.

$(C_{14}H_{13}NO) \cdot (C_6H_2(NO_2)_3OH)$.

Mol.-Gew. = 440,32.

Das Pikrat fällt beim Versetzen der alkoholischen Lösung der Base mit alkoholischer Pikrinsäurelösung und Zugeben von wenig Wasser in voluminösen, gelben Flocken aus.

Aus Alkohol umkrystallisiert, wurden kleine, gelbe, glänzende Blättchen vom Schmelzpunkt 134° erhalten. In Alkohol ist das Salz nur bei starkem Kochen löslich, in Wasser schwer löslich, in Äther unlöslich.

Eine Kohlenwasserstoffbestimmung ergab folgende Resultate:

	Berechnet für:	Gefunden:
0,1353 gr. Subst. lieferten:	$(C_{14}H_{13}NO)\cdot(C_6H_2(NO_2)_3OH)$	
0,2698 gr. CO_2	% C 54,50	54,38
0,0500 gr. H_2O	% H 3,63	4,10

Das Zinnsalz fällt auf Zusatz von Zinnchlorid als feiner, gelber Niederschlag.

Das Bichromat, auf Zusatz von Kaliumbichromat, fällt als voluminöser, braunroter Niederschlag.

Das Cyanid fällt auf Zusatz von Cyankalium als schneeweisser Niederschlag aus.

Das Kobaltsalz entsteht bei Zugabe von Kobaltnitrat zur alkoholischen Lösung der Base als flockiger, rosenroter Niederschlag.

Mit Kupfersulfat wurde das Kupfersalz in prächtigen, kleinen, blaugrünen Nadeln erhalten.

Bromierung des Iso-Pyrophtalons.

a) In Chloroformlösung.

Versetzt man eine Lösung von 2 gr. Iso-Pyrophtalon in 150 gr. Chlorofom tropfenweise mit 1,5 gr. Brom in 50 ccm. Chloroform, so färbt sich die Flüssigkeit sofort dunkler und es fällt ein flockiger, rotbrauner Niederschlag aus, der sich bei weiterer Zugabe von Brom immer mehr verdichtet. Dieser in trocknem Zustande ziegelrote Körper scheint das einzige Reaktionsprodukt zu sein; er zersetzte sich beim Trocknen im Exsiccator und gab Brom ab. Daher lieferte auch die für das Tribromid berechnete Analyse zu niedrige Resultate.

Schmelzpunkt: 285°, bei 200° Gelbfärbung der Substanz.

b) In Eisessiglösung.

Monobromprodukt. $C_{14}H_8NO_2Br$.
Mol.-Gew. = 302.

Das Bromieren in Schwefelkohlenstoff war wegen der Unlöslichkeit des Iso-Pyrophtalons ausgeschlossen; dafür stand der Bromierung in Eisessig nichts im Wege. 2 gr. Iso-Pyrophtalon wurden in 100 gr. Eisessig gelöst und nach dem Erkalten mit 1,5 gr. Brom, verdünnt mit 50 gr. Eisessig, tropfenweise versetzt.

Auch in diesem Falle entstand ein reichlicher, rotflockiger Niederschlag, der sich beim Trocknen zersetzte, und das oben erwähnte Tribromid sein dürfte, Schmelzpunkt 285°. Das Filtrat von diesem roten Bromprodukte ist hellgelb gefärbt und scheidet beim Eingiessen in Eiswasser blendendweisse Flocken aus, welche jedoch rasch gelb werden. Durch Waschen mit Wasser wurde die Substanz von Essigsäure befreit; in Äther löste sich der grösste Teil mit schwachgelber Farbe und krystallisierte beim Verdunsten des Äthers in prächtig glitzernden, hellgelben Blättchen aus. Schmelzpunkt: 153°. Durch rasches Umkrystallisieren des zuerst erhaltenen, roten Bromproduktes aus Alkohol-Chloroform wurde ebenfalls das Monobromid erhalten.

Ein Dibromid, welches theoretisch möglich war, konnte nicht isoliert werden.

Die Analyse ergab:

I.	II.
für 0,2149 gr. Substanz:	für 0,0920 gr. Substanz:
0,4340 gr. CO_2	0,1880 gr. CO_2
0,0495 gr. H_2O	0,0245 gr. H_2O.

Berechnet für die Formel:	Gefunden:	
$C_{14}H_8NO_2Br$	I.	II.
% C 55,63	55,08	55,73
% H 2,65	2,55	2,95.

Isopyrophtalonnitroprodukte.

a) Dinitro-Isopyrophtalon.

$C_{14}H_9N_3O_6$

Mol.-Gew. = 315.

In eine Lösung von 2 gr. Isopyrophtalon in Eisessig wurde unter Eiskühlung Stickstoffdioxyd, erhalten durch Glühen von salpetersaurem Blei, eingeleitet.

Die gesättigte, intensiv gelb gefärbte Lösung wurde in Eiswasser gegossen, ohne dass sofort ein Niederschlag erfolgte. Erst nach längerem Stehen krystallisierten derbe, weisse Nadeln aus, welche jedoch so wenig luftbeständig waren, dass sie schon beim Absaugen auf der Nutsche zerflossen. Auch auf anderem Wege liess sich das Dinitroderivat nicht in analysierbarem Zustande darstellen.

b) Mononitro-Isopyrophtalon.

$C_{14}H_8N_2O_4$

Mol.-Gew. = 268.

Es wurden wieder 2 gr. des Phtalons in Eisessig gelöst, und in der Kälte das aus arseniger Säure und Salpetersäure erhaltene Gasgemisch eingeleitet; die gesättigte Lösung schied beim Eingiessen in Wasser weisse Flocken aus, welche nach dem Waschen und Trocknen, aus heissem Alkohol umkrystallisiert, in schönen, weissen Nädelchen vom Schmelzpunkt 199° gewonnen wurden. In Äther sind dieselben löslich, in Wasser unlöslich.

Die Analyse ergab folgende Werte:

	Berechnet für:	Gefunden:
0,1718 gr. Substanz lieferten:	$C_{14}H_8N_2O_4$	
0,3934 gr. CO_2	% C 62,68	62,45
0,0446 gr. H_2O	% H 2,90	2,88.

Das Oxim des Isopyrophtalons.

$C_{14}H_{10}N_2O_2$

Mol.-Gew. = 238,

Während das Pyrophtalon mit Hydroxylamin nicht reagierte, bildete das isomere Phtalon ein gut krystallisierendes, beständiges Oxim. Nachdem die alkoholische Lösung molekularer Mengen von salzsaurem Hydroxylamin, Isopyrophtalon und Ätzkali fünf Stunden zum Sieden erhitzt worden war, schieden sich beim vorsichtigen Ausspritzen der heissen Lösung mit kaltem Wasser prächtige, gelbe Blättchen aus, welche nochmals aus Alkohol umkrystallisiert wurden. In Äther und Wasser sind dieselben unlöslich.

Schmelzpunkt: 240°.

Die Analyse lieferte

		Berechnet für:	Gefunden:
für 0,2122 gr. Substanz:	$C_{14}H_{10}N_2O_2$		
0,5481 gr.	CO_2	% C 70,58	70,90
0,0754 gr.	H_2O	% H 4,20	3,94

Das Phenylhydrazon des Isopyrophtalons.

$C_{20}H_{15}N_3O + 2H_2O$

Mol.-Gew. = 349.

Im Gegensatze zum Pyrophtalon konnte mit dem Isomeren desselben ausser einem Oxim auch ein beständiges Phenylhydrazon erhalten werden. Zur Darstellung desselben wurdeu 2 gr. des Phtalons in Eisessig gelöst, und mit der molekularen Menge Phenylhydrazin, verdünnt mit dem gleichen Volumen 50% Essigsäure und dem dreifachen Volumen Wasser, in der Kälte versetzt. Da hierauf keine Reaktion erfolgte, wurde die Lösung zwei Stunden am Rückflusskühler über kleiner Flamme erhitzt. Die heisse, essigsaure Lösung wurde in Eiswasser gegossen und schied sofort schöne, grosse, hell-

braune Blätter aus, welche sich in heissem Wasser leicht, in Alkohol dagegen schwer lösten, und in Äther vollkommen unlöslich waren.

Das Phenylhydrazon enthält 2 Moleküle Krystallwasser, wie aus folgender Analyse zu entnehmen ist:

0,2524 gr. lufttrockener Substanz verloren durch Trocknen bei 105° 0,0263 gr. Wasser.

Berechnet für die Formel:	Gefunden:
$C_{20}H_{15}N_3O + 2H_2O$	
$\%$ H_2O 10,31	10,41

Das wasserfreie Salz sintert bei 123° zusammen und schmilzt bei 127°.

Eine Kohlenwasserstoffbestimmung ergab folgende Zahlen:

	Berechnet für:	Gefunden:
0,1944 gr. Substanz lieferten:	$C_{20}H_{19}N_3O_3$	
0,4931 gr. CO_2	$\%$ C 69,17	68,77
0,0888 gr. HO_2	$\%$ H 5,07	5,44.

Das salzsaure Salz.

$C_{20}H_{15}N_3O \cdot HCl$

Mol.-Gew. = 349,5.

Das Phenylhydrazon wurde in heissem Wasser gelöst und mit verdünnter Salzsäure versetzt. Beim langsamen Abkühlen fielen lange, braune Nadeln aus, welche bei 210° unter lebhafter Gasentwickelung schmelzen.

IV. **Condensation von Anilin mit Isopyrophtalon.**

2 gr. des Phtalons wurden in 20 gr. Anilin unter Zusatz von 1 gr. Chlorzink gelöst, und das Gemisch eine Stunde in einem Kölbchen mit Steigrohr gekocht. Nach kurzer Zeit färbt sich die Lösung rot, es ist Wasseraustritt deutlich

wahrzunehmen; die Schmelze wird zuletzt zähe und tief dunkelrot.

Aufkochen mit Wasser und Ausziehen mit verdünnter Salzsäure ergab braunrote Klümpchen. Mehrfaches Umkrystallisieren aus Alkohol führt schliesslich zu granatroten, derben Nädelchen vom Schmelzpunkt 185°, jedoch beginnt schon bei 150° eine Veränderung des Anilids. Dasselbe ist in Äther, Chloroform und Wasser unlöslich.

In besserer Ausbeute wurde es durch fünfstündiges Erhitzen der molekularen Mengen mit etwas Chlorzink im zugeschmolzenen Rohre auf 200° erhalten; beim Erkalten fielen bereits im Rohre prächtige, rote Nadeln aus. Es ist nun interessant, dass im Gegensatz zu dem Isopyrophtalon das Pyrophtalon kein Anilderivat bildet, sondern schon nach kurzem Erhitzen zerlegt wird. Kocht man das Anilin zum grössten Teile weg, und krystallisiert den Niederschlag aus Alkohol und wenig Anilin um, so bilden sich fast farblose, breite Lamellen vom Schmelzpunkt 207°; es war also, wie auch eine Analyse zeigte, Phtalanil entstanden. Hierdurch dürfte ein neuer Beweis für die Verschiedenheit der beiden isomeren Phtalone erbracht sein.

Die Analyse des Anilderivates lieferte für

	Berechnet für die Formel:	Gefunden:
0,2096 gr. Substanz:	$C_{20}H_{14}N_2O$	
	Mol.-Gew. = 298,22	
0,6208 gr. CO_2	% C 80,47	80,77
0,0875 gr. H_2O	% H 4,74	4,63

Platin- und Gold-Doppelsalz.

Beim Versetzen der salzsauren Lösung des Anilderivates mit Platinchlorid entsteht ein kleinkrystallinischer, gelber Niederschlag, der sich beim Umkrystallisieren zersetzt.

Das Goldsalz fällt beim Einführen von Goldchlorid ölig aus, und konnte trotz mehrerer Versuche nicht krystallisiert erhalten werden.

V. Kondensation von Isopyrophtalon mit Ammoniak.

Resultat: α-Pyrophtalin.

$C_{14}H_{10}N_2O$

Mol.-Gew. = 222.

Isopyrophtalon wurde im zugeschmolzenen Rohre mit bei 0° gesättigtem, alkoholischen Ammoniak acht Stunden auf 200° erhitzt. Nach dem völligen Erkalten hatten sich schon im Rohre prächtige, feuerrote, lange Nadeln gebildet, welche von der überschüssigen, ebenfalls roten, alkoholischen Ammoniaklösung getrennt und, nach dem Verdunsten des Alkohols und Ammoniaks, in sehr verdünnter Salzsäure gelöst wurden. Ammoniak bewirkte ein Ausfallen des Imids in voluminösen, roten Flocken, welche in Eisessig, Aether, Chloroform und heissem Alkohol leicht, in Wasser dagegen schwer löslich sind.

Durch Ausspritzen der warmen alkoholischen Lösung mit kaltem Wasser wurden schliesslich feuerrote, glänzende Nädelchen erhalten, welche bei 185° glatt schmelzen. Die Ausbeute kann als eine sehr gute bezeichnet werden.

Das α-Pyrophtalin ist natürlich basischer als das Isopyrophtalon, es bildet mit Säuren schön krystallinische, beständige Salze.

Die Analyse ergab folgende Zahlen:

	Berechnet für:	Gefunden:
0,1660 gr. Substanz lieferten:	$C_{14}H_{10}N_2O$	
0,4598 gr. CO_2	% C 75,67	75,54
0,0718 gr. H_2O	% H 4,50	4,80

Das salzsaure Salz.

$(C_{14}H_{10}N_2O)\cdot HCl$

Mol.-Gew. = 258,5.

Die alkoholische Lösung der Base wurde in der Wärme mit verdünnter Salzsäure versetzt; beim langsamen Erkalten fielen lange, feine, orangefarbige Nadeln aus, welche aus Alkohol umkrystallisiert wurden. In Äther ist das Salz unlöslich, in Wasser schwer, in Alkohol leicht löslich.

Bei 230° beginnt es sich zu verändern und schmilzt unter Zersetzung unscharf bei 261°.

Die Analyse ergab:

	Berechnet für:	Gefunden:
für 0,1924 gr. Substanz:	$(C_{14}H_{10}N_2O)\cdot HCl$	
0,4560 gr. CO_2	% C 64,99	64,64
0,0738 gr. H_2O	% H 4,25	4,26

Das Platindoppelsalz.

$(C_{14}H_{10}N_2O\cdot HCl)_2\cdot PtCl_4$

Mol.-Gew. = 853,8.

Dasselbe fällt in rotgelben Flocken aus, und bildet beim Umkrystallisieren aus verdünnter Salzsäure schöne, rotgelbe Nadeln, welche bei 222° unter Zersetzung schmelzen.

In Alkohol ist das Platinsalz beim Erwärmen löslich, in Wasser und Äther unlöslich.

Analyse, Platinbestimmung:

	Berechnet für:	Gefunden:
0,1624 gr. Substanz lieferten:	$(C_{14}H_{10}N_2O\cdot HCl)_2\cdot PtCl_4$	
0,0369 gr. Pt	% Pt 22,81	22,72

Das Thalliumdoppelsalz.

$(C_{14}H_{10}N_2O \cdot HCl)_2 \cdot TlCl_3$

Mol.-Gew. = 827,5.

Dieses Salz wurde auf Zusatz von reinem Thalliumchlorid (das mir Herr Kollege Dr. phil. Carl Renz in liebenswürdigster Weise zur Verfügung stellte) zur salzsauren Lösung der Base als schöner, orangeroter Niederschlag erhalten. Aus Alkohol umkrystallisiert, fiel es in kleinen, rötlichen Nadeln vom Schmelzpunkt 180° aus.

Das Thalliumsalz ist in Wasser und Äther unlöslich, in Alkohol ziemlich leicht löslich.

Die Analyse ergab folgende Resultate:

	Berechnet für:	Gefunden:
0,0887 gr. Substanz lieferten:	$(C_{14}H_{10}N_2O \cdot HCl)_2 \cdot TlCl_3$	
0,1309 gr. CO_2	% C 40,60	40,24
0,0225 gr. H_2O	% H 2,65	2,81

Das Golddoppelsalz.

$(C_{14}H_{10}N_2O \cdot HCl) \cdot AuCl_3$

Mol.-Gew. = 562.

Goldchloridlösung erzeugt in der salzsauren Lösung der Base einen dicken, gelben Niederschlag, welcher aus verdünnter Salzsäure in gelben Nädelchen auskrystallisiert. In Alkohol ist das Goldsalz löslich, in Wasser und Äther unlöslich.

Bei 190° beginnt es zu sintern, und schmilzt bei 195°.

Analyse, Goldbestimmung:

	Berechnet für:	Gefunden:
0,1187 gr. Substanz ergaben:	$(C_{14}H_{10}N_2O \cdot HCl) \cdot AuCl_3$	
0,0417 gr. Au	% 35,05	35,13.

Das Quecksilberdoppelsalz.

$(C_{14}H_{10}N_2O \cdot HCl) \cdot HgCl_2$

Mol.-Gew. = 529,5.

Dis rote, salzsaure Lösung der Base wurde mit Mercurichlorid versetzt, wodurch ein voluminöser, roter Niederschlag ausfiel. Nach dem Umkrystallisieren aus verdünnter Salzsäure bildeten sich kleine, rote Nadeln, welche bei 250° unter Zersetzung schmelzen.

In Wasser ist das Salz nur wenig löslich, in Äther unlöslich, in Alkohol dagegen beim Erwärmen leicht löslich.

Die Analyse ergab folgende Zahlen:

		Berechnet für die Formel: $(C_{14}H_{10}N_2O \cdot HCl) \cdot HgCl_2$	Gefunden:
0,2459 gr. Substanz lieferten:			
0,2836 gr.	CO_2	% C 31,72	31,45
0,0464 gr.	H_2O	% H 2,07	2,09

Das Pikrat.

$(C_{14}H_{10}N_2O) \cdot (C_6H_2(NO_2)_3OH)$

Mol.-Gew. = 451.

Auf Zusatz von reiner, alkoholischer Pikrinsäure zur alkoholischen Lösung der Base fiel ein voluminöser Niederschlag aus, welcher mehrfach aus Alkohol umkrystallisiert prächtige, braune Nadeln vom Schmelzpunkte 226° lieferte.

In Alkohol löst sich das Salz leicht beim Erwärmen, in Wasser und Äther ist es unlöslich. Nach kurzem Stehen im Exsiccator zersetzte sich das Pikrat.

VI. Kondensation von α-Picolin mit Phtalimid.

Resultat: β-Pyrophtalin.

$C_{14}H_{10}N_2O$

Mol.-Gew. = 222.

Phtalimid und α-Picolin reagieren nur bei Gegenwart von Chlorzink auf einander.

Es gelang auf zwei verschiedenen Wegen, das β-Pyrophtalin darzustellen. Im einen Falle wurde analog der Darstellungsmethode von β-Chinophtalin durch Eibner und Lange[1]), ein Mol.-Gew. α-Picolin mit dem gleichen Gewichte von frisch geschmolzenen, fein gepulverten Chlorzink in einem tiefen Porzellantiegel gemischt und das ganze bei 130° zu einer homogenen Masse zusammengeschmolzen. In dieselbe wurde ein Mol.-Gew. Phtalimid unter anhaltendem Rühren mit dem Thermometer portionenweise eingetragen, wobei die Temperatur 160° nicht überschreiten durfte. Ammoniak trat nicht aus.

Die erkaltete, fein gepulverte Schmelze wurde in konzentrierte Schwefelsäure bei 100° eingetragen, und die gelbe Lösung in Wasser gegossen. Das schwefelsaure Salz schied sich sofort in dichten, gelben Flocken aus, welche zur Gewinnung der Base mit sehr verdünnter Lauge gekocht wurden. Das β-Pyrophtalin wird auf diese Weise als gelber Niederschlag erhalten, welcher aus Alkohol umkrystallisiert blassgelbe Blättchen vom unscharfen Schmelzpunkt 255° liefert.

In Eisessig, Alkohol und Chloroform lösen sich dieselben leicht beim Erwärmen, in Wasser und Äther sind sie unlöslich.

Im zweiten Falle wurden 10 gr. α-Picolin, mit 16 gr. Phtalimid und wenig Chlorzink im zugeschmolzenen Rohre fünf Stunden auf 230° erhitzt. Nach Beendigung der Reaktion war das Rohr mit glänzenden, rötlichen, spiessigen Nadeln gefüllt, welche in verdünnter Salzsäure gelöst, und durch Ätzkali als gelber Niederschlag erhalten wurden.

[1]) Liebig's Annalen 315, 3, 350.

Aus Alkohol umkrystallisiert, bildete derselbe die eben beschriebenen, blassgelben Blättchen vom unscharfen Schmelzpunkt 255°.

Das β-Pyrophtalin bildet mit Säuren ebenfalls beständige Salze, deren Schmelzpunkte von denen der Salze des α-Pyrophtalins wesentlich verschieden sind.

Die Analyse ergab:

	Berechnet für:	Gefunden:
für 0,1701 gr. Substanz:	$C_{14}H_{10}N_2O$	
0,4701 gr. CO_2	% C 75,67	75,31
0,0724 gr. H_2O	% H 4,50	4,72

Das salzsaure Salz.

$(C_{14}H_{10}N_2O)\cdot HCl$

Mol.-Gew. = 258,5

Die bei der oben erwähnten Kondensation im Bombenrohre erhaltenen, prächtigen, spiessigen Nadeln von roter Farbe wurden in heisser, verdünnter Salzsäure gelöst und krystallisierten beim Erkalten in hellgelben Blättchen aus. Das Salz wurde aus verdünnter Salzsäure umkrystallisiert; es ist in Alkohol löslich, in Wasser und Äther unlöslich.

Bei 178° beginnt dasselbe langsam zu sintern und schmilzt bei 208°.

Die Kohlenwasserstoffbestimmung ergab für:

	Berechnet für:	Gefunden:
0,1314 gr. Substanz:	$(C_{14}H_{10}N_2O)\cdot HCl$	
0,3143 gr. CO_2	% C 64,99	65,23
0,0497 gr. H_2O	% H 4,25	4,20

Das Platindoppelsalz.

$(C_{14}H_{10}N_2O \cdot HCl)_2 \cdot PtCl_4$

Mol.-Gew. = 853,8.

Das Platinsalz fällt in schönen, gelben Nadeln vom Schmelzpunkt 210° aus. In Alkohol ist es beim Erwärmen löslich, in Wasser und Äther unlöslich.

Analyse, Platinbestimmung:

	Berechnet für:	Gefunden:
0,1448 gr. Substanz lieferten:	$(C_{14}C_{10}N_2O \cdot HCl)_2 PtCl_4$	
0,0330 gr. Pt	% Pt 22,81	22,79

Das Thalliumdoppelsalz.

$(C_{14}H_{10}N_2O \cdot HCl)_2 \cdot TlCl_3$

Mol.-Gew. = 827,5.

Reines Thalliumchlorid bewirkte in der Lösung des salzsauren Salzes einen gelben Niederschlag, der aus verdünnter Salzsäure umkrystallisiert kleine, hellgelbe Nadeln lieferte. In Alkohol ist das Salz löslich, in Wasser wenig löslich, in Äther unlöslich.

Schmelzpunkt: 203°.

Die Analyse ergab für;

	Berechnet für:	Gefunden:
0,1097 gr. Substanz:	$(C_{14}H_{10}N_2O \cdot HCl)_2 \cdot TlCl_3$	
0,1628 gr. CO_2	% C 40,60	40,47
0,0285 gr. H_2O	% H 2,65	2,88

Das Golddoppelsalz.

$(C_{14}H_{10}N_2O \cdot HCl) \cdot AuCl_3$

Mol.-Gew. = 562.

Dasselbe wurde nach dem Umkrystallisieren aus verdünnter Salzsäure in prächtigen, orangegelben Nädelchen erhalten, welche sich in Alkohol in der Wärme spielend leicht lösten, in Wasser und Aether dagegen unlöslich waren.

Schmelzpunkt: 212°.

Analyle, Goldbestimmung:

		Berechnet für:	Gefunden:
0,1391 gr. Substanz ergaben:	$(C_{14}H_{10}N_2O \cdot HCl) \cdot AuCl_3$		
0,0485 gr. Au		% Au 35,05	34,87

Das Quecksilberdoppelsalz.

$(C_{14}H_{10}N_2O \cdot HCl) \cdot HgCl_2$

Mol.-Gew. = 529,5.

Merkurichlorid erzeugte in der Lösung des salzsauren Salzes einen gelben Niederschlag, welcher aus verdünnter Salzsäure umkrystallisiert in schönen, hellgelben Nadeln vom Schmelzpunkt 220° ausfiel. In Wasser ist das Salz nur wenig löslich, in Äther unlöslich, in Alkohol dagegen löslich.

Analyse:

		Berechnet für:	Gefunden:
0,2048 gr. Substanz lieferten:	$(C_{14}H_{10}N_2O \cdot HCl) \cdot HgCl_2$		
0,2368 gr. CO_2		% C 31,72	31,53
0,0387 gr. H_2O		% H 2,07	2,09

Das schwefelsaure Salz.

$(C_{14}H_{10}N_2O) \cdot H_2SO_4$

Mol.-Gew. = 320.

Die erkaltete, fein pulverisierte Schmelze aus α-Picolin, Phtalimid und Chlorzink wurde bei 100° in konzen-

trierte Schwefelsäure eingetragen, und diese Lösung in viel Wasser gegossen. Es schieden sich sofort grosse Mengen rein citronengelber Flocken ab, welche aus verdünnter Schwefelsäure umkrystallisiert wurden. Die nunmehr erhaltenen, hellgelben Nädelchen schmelzen bei 182—183°, lösen sich in Alkohol und Wasser nur teilweise und sind in Äther vollkommen unlöslich.

Analyse:

	Berechnet für:	Gefunden:
0,1654 gr. Substanz lieferten:	$(C_{14}H_{10}N_2O)\cdot H_2SO_4$	
0,3198 gr. CO_2	% C 52,50	52,83
0,0503 gr. H_2O	% H 3,75	3,38

VII. Kondensation von α-Picolin mit Phtalylchlorid.

A.) Zur Feststellung der Constitution des Pyrophtalons wurden verschiedene Kondensationen von α-Picolin mit Phtalylchlorid (von Kahlbaum, Berlin, Siedepunkt 275°) ausgeführt, dessen Konstitution mit Sicherheit feststeht.

20 gr. Phtalylchlorid wurden in 100 gr. sorgfältig (!) getrocknetem Benzol — im andern Falle wird hauptsächlich Phtalsäure gebildet — gelöst und mit 10 gr. α-Picolin versetzt. Die Reaktion begann schon in der Kälte; bei den ersten Tropfen Picolin trat eine intensive Rotfärbung der benzolischen Lösung ein. Das Ganze wurde noch 3 Stunden auf dem Wasserbade am Rückflusskühler erwärmt, und hierauf von einer dunkelroten Schmiere abfiltriert. Nach dem Verdunsten des Benzols hinterblieben dunkelrote Krystalle, welche sich in heissem Wasser leicht lösten, und nach der Reinigung mit Tierkohle in gelben Blättchen ausfielen. Wie die Analyse zeigte, hatte sich das salzsaure Salz eines Zwischenproduktes von der Formel: $C_{14}H_{10}NO_2Cl$ gebildet. Dieser Körper konnte nicht in analysierbarem Zustande erhalten werden, da er beim Versetzen der wässrigen Lösung des salzsauren Salzes mit Aetzkali stets oelig ausfiel.

Dagegen ist das salzsaure Salz schön krystallisiert und bildet mit Platin- und Goldchlorid Doppelsalze, welche im nachfolgenden genauer beschrieben werden.

B.) Durch fünfstündiges Erwärmen von 20 gr. Phtalylchlorid mit dem dreifachen Molekulargewichte von α-Picolin in trockener, benzolischer Lösung — durch die entstehende Salzsäure wird viel α-Picolin der Reaktion entzogen — gelang es schliesslich ein Phtalon, und zwar das Isopyrophtalon vom Schmelzpunkt 280°, in guter Ausbeute darzustellen. Nach dem Verdunsten des Benzols hinterblieb ein hellgelber, krystallinischer Rückstand, welcher aus heissem Alkohol umkrystallisiert, die glänzenden, orangegelben Blätter des Isopyrophtalons lieferte, mit ihren bereits früher ausführlich erörterten typischen Reaktionen. Nach dieser zweiten Methode der Darstellung dürfte das Isopyrophthalon als ein asymmetrischer Körper mit grosser Wahrscheinlichkeit zu betrachten sein.

Die Analyse lieferte:

	Berechnet für:	Gefunden:
für 0,2132 gr. Substanz:	$C_{14}H_9NO_2$	
0,5881 gr, CO_2	% C 75,33	75,23
0,0829 gr. H_2O	% H 4,04	4,32

Das salzsaure Salz.

$(C_{14}H_{10}NO_2Cl)\cdot HCl$

Mol.-Gew. = 296.

Bei der eben beschriebenen ersten Kondensation von Phtalylchlorid mit α-Picolin in trockener, benzolischer Lösung entstand als Hauptprodukt das salzsaure Salz, dessen jonisiertes Chlor mit Silbernitrat als Chlorsilber nachgewiesen wurde. Aus heissem Wasser umkrystallisiert wurde das Salz in schönen, blassgelben Blättchen erhalten, welche sich auch in Alkohol lösten, in Aether jedoch unlöslich waren. Bei 190° beginnt die Substanz zu sintern und schmilzt bei 196°.

Die Analyse ergab folgende Zahlen:

I.	II.
0,1467 gr. Substanz lieferten	0.1766 gr. Substanz ergaben
0,3047 gr. CO_2	0,3680 gr. CO_2
0.0480 gr. H_2O	0,0593 gr. H_2O

$(C_{14}H_{10}NO_2Cl)\cdot HCl$.	Berechnet für: I.	Gefunden: II.
% C 56,75	56,64	56,83
% H 3,71	3,63	3,73

Das Platin- und Gold-Doppelsalz.

Beide Salze fallen auf Zusatz von Platinchlorid, resp. Goldchlorid zur wässrigen Lösung des salzsauren Salzes in langen, feinen, gelben Nadeln aus, welche sich jedoch beim Trocknen im Exsiccator rasch zersetzen.

Platin- und Goldbestimmung ergaben zu niedrige Resultate.

VIII. Kondensation von Bernsteinsäureanhydrid mit α-Picolin.

10 gr. Bernsteinsäureanhydrid wurden in 100 gr. trockenem Benzol gelöst, und mit der molekularen Menge α-Picolin versetzt; es trat jedoch weder in der Kälte, noch nach stundenlangem Kochen, mit und ohne Chlorzink, eine Veränderung ein. Nach dem Verdunsten des Benzols erhielt ich wieder die Ausgangsmaterialien zurück. Auch ein weiterer Versuch führte zu keinem besseren Resultate:

Die molekularen Mengen wurden im Rohre mit wenig Chlorzink bis zu 200° erhitzt; bei dieser Temperatur trat Zersetzung ein, während in den vorhergehenden Stufen keine Einwirkung zu bemerken war.

IX. Kondensation von Succinimid mit α-Picolin.

Um einen dem β-Pyrophtalin entsprechenden Körper zu erhalten, wurden 13 gr. Succinimid mit 10 gr. α-Picolin und etwas Chlorzink im zugeschmolzenen Rohre fünf Stunden bei 150° erhitzt; beim Erkalten bildete sich eine gelbe Gallerte, aus welcher das α-Picolin durch Wasserdampf entfernt wurde, worauf sich der Rückstand als verunreinigtes Succinimid erwies. Ein Erhitzen auf höhere Temperatur blieb ebenfalls erfolglos.

Lebenslauf.

Ich, Hermann, Emil, Wilhelm von Huber, evangelischer Konfession, bin geboren am 20. Mai 1877 in Alexandria (Aegypten) als ältester Sohn des Herrn Otto von Huber, Apothekenbesitzers in Alexandria, und der Frau Bertha von Huber, geb. Walter. Ich besuchte die deutsche Schule meiner Vaterstadt bis Ostern 1887, kam hierauf nach Europa, und gehörte ein Jahr dem Melanchthon-Gymnasium in Nürnberg als Schüler an. Im Herbst des Jahres 1888 zog ich mit meinen Grosseltern nach München und frequentierte acht Jahre hindurch das dortige humanistische Maximiliansgymnasium, welches ich im Herbst 1896 mit dem Zeugnis der Reife verliess. Im Jahre 1896/97 genügte ich als österreichischer Reichsangehöriger, — beheimatet in Latsch bei Meran — meiner Militärpflicht; ich diente als Einjährig-Freiwilliger beim k. u. k. 1ten Regiment der Tiroler-Kaiser-Jäger in Innsbruck (Tirol), bestand die Prüfung zum Reserveoffizier mit Auszeichnung, und wurde durch Dekret vom 28. Dezember 1897 ausser der Rangtour zum Leutnant in der Reserve ernannt. Im Wintersemester 1897/98 hörte ich an der Universität München allgemein-wissenschaftliche Vorlesungen bis zu der Bewilligung meines bereits im November 1897 an das k. u. k. Reichskriegsministerium in Wien gesandten Gesuches um Aktivierung bei meinem Regimente. Ich stand bis Mitte des Jahres 1899 im aktiven Verhältnis in Innsbruck, wurde jedoch durch

einen schweren Influenzarückfall verbunden mit einem hartnäckigen Magenleiden genötigt, diesen mir lieb gewordenen Beruf aufzugeben und mich in die Reserve zurückversetzen zu lassen. Nunmehr wendete ich mich dem Studium der Naturwissenschaften, hauptsächlich der Chemie und Electrochemie zu, und arbeitete vom Herbst 1899 ab in dem chemischen bezw. electrochemischen Institute der grossherzoglichen technischen Hochschule zu Darmstadt. Am 21. Februar 1901 bestand ich dortselbst das Verbandsexamen und setzte im Sommersemester des folgenden Jahres mein Studium an der Universität zu Rostock fort. Seit Herbst 1902 gehöre ich der Königlichen Universität zu Breslau als rite immatriculierter Studierender der Philosophie und Naturwissenschaften an, und bestand am 10. Juni 1903 das Examen rigorosum mit Erfolg.

Während meines Studiums besuchte ich die Vorlesungen und Uebungen folgender Herren Professoren und Docenten:

Baumgartner, Berghoff-Ising, Dieffenbach, Finger, Frech, Geinitz, Grueber, Heckelmann, Heinrich, Hellmann, Henneberg, Heyl, Hintze, Kolb, Krauss, Ladenburg, Michaelis, Neumann, Ranke, Scheffers, Staedel, Wiener, Zeissig.

Diesen Herren erlaube ich mir meinen verbindlichsten Dank auszusprechen.

Thesen.

1). Das Anhydrid der Phtalsäure reagiert in zwei isomeren Formen.

2). Feuerblende und Xanthokon sind nicht isomorph.

3). Die sogenannten Interglacialzeiten sind nicht durch ausgesprochene Wiederkehr eines wärmeren Klimas zu erklären, sondern lediglich auf episodische Vorstösse während eines continuirlichen Rückzuges der Landeismassen zurückzuführen.